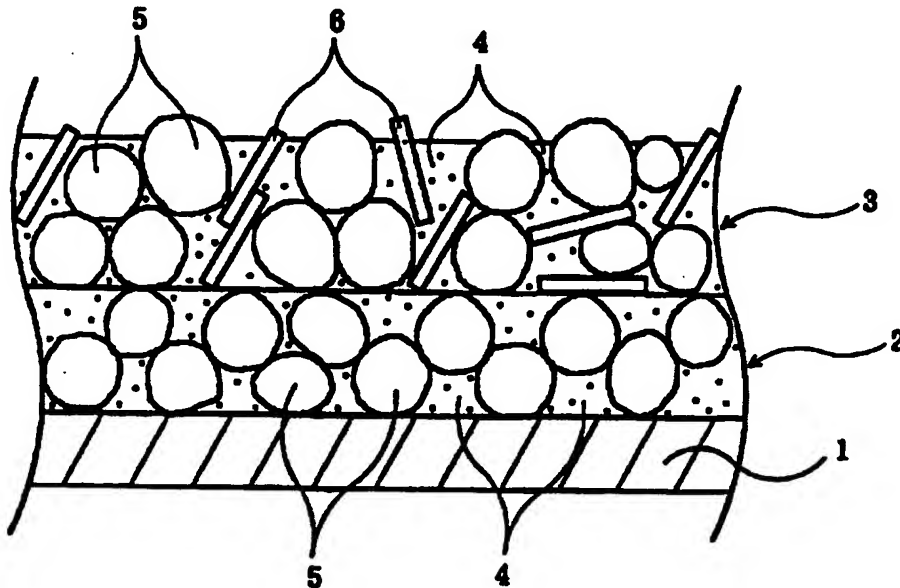




(51) 国際特許分類6 C09K 11/00, 11/64		A1	(11) 国際公開番号 WO96/26991
			(43) 国際公開日 1996年9月6日(06.09.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00486 (22) 国際出願日 1996年3月1日(01.03.96) (30) 優先権データ 特願平7/65282 1995年3月1日(01.03.95) JP 特願平7/139943 1995年5月15日(15.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 森井壽廣(MORII, Toshihiro)[JP/JP] 〒565 大阪府豊中市上新田4丁目16-13-401 Osaka, (JP) 山本昭彦(YAMAMOTO, Akihiko)[JP/JP] 〒063 北海道札幌市西区山の手1条13丁目2-16 Hokkaido, (JP) (71) 出願人: および (72) 発明者 片桐 昇(KATAGIRI, Noboru)[JP/JP] 〒358 埼玉県入間郡大井町亀久保763-46 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 塩澤寿夫, 外(SHIOZAWA, Hisao et al.) 〒103 東京都中央区八重洲一丁目8番12号 藤和八重洲一丁目ビル7階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, KG, KR, LK, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, ユーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: COLORED AFTERGLOW COMPOSITE AND COLORED AFTERGLOW ARTICLE

(54) 発明の名称 有色残光性複合体および有色残光性物品



(57) Abstract

A colored afterglow composite comprising at least a phosphorescent layer and a colored layer, wherein the phosphorescent layer contains a phosphor and a binder and the colored layer contains a coloring agent, a phosphor and a binder; and a colored afterglow article having the composite on part or whole of the surface.

(57) 要約

少なくともりん光層と着色層とからなり、前記りん光層が蛍りん光体とバインダーとを含み、かつ前記着色層が着色剤と蛍りん光体とバインダーとを含むことを特徴とする残光性複合体、並びにこの残光性複合体を表面の一部又は全部に有する残光性物品が開示されている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GE	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MC	モナコ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SZ	ス威士ランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NE	ニジェール	US	アメリカ合衆国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド		

明細書

有色残光性複合体および有色残光性物品

技術分野

本発明は、各種の色彩を有することができ、かつ赤、緑、黒等の深みのある色や金属色の色であっても高い発光輝度を有する残光性複合体、及びこの複合体を有する物品に関する。

背景技術

太陽光や人工照明の光などを照射すると、暗所で比較的長い時間りん光（残光）を発する性質をもち、この現象を何回でも繰り返すことができる顔料がある。この顔料は、蓄電池の充電と放電のように光を吸収し、暗所で発光することから蓄光顔料と呼ばれる。また、蓄光顔料にトリチウム、 ^{147}Pm 、 ^{226}Ra 等の放射性物質を混入し、これらの放射性物質から発せられる放射線によって蓄光顔料を刺激して発光させるものとして夜光顔料がある。

現在、この蓄光顔料及び夜光顔料の用途は、その残光性を利用して、スイッチ、携帯用電灯、暗室用品、手すり、壁面標示等の夜光標示、誘導標識、避難用具、その他の蓄光安全標識等の蓄光標識、灰皿、イヤリング、テーブルクロス等の装飾品、印刷物、玩具、文房具など広範囲の物品に及んでいる。例えば蓄光顔料は、特開平4-51405号公報にて避難通路照明蓄光壁装材、特開平1-111075号公報にて蓄光性繊維、特開平1-200388号公報にて発光ロープ、特開平1-200389号公報にて標識用シートがそれぞれ開示されている。

さらに、用途によっては、残光性を有するとともに着色もしたい場合がある。

ところが、従来の蛍光顔料などで着色すると、その色や濃度によってりん光輝度は大きく左右される。例えば、JIS K 5120 蓄光顔料解説、解5頁の「解説表 着色による蓄光顔料のりん光輝度の減少」によれば、着色なしを100%とすると、緑色（添加量3.6%）で15.7%、赤だいたい色（添加量2.4%）で14.1%、赤色（添加量9.1%）で5.1%であり、だいたい色及び赤色の減少が大きい。

そのような問題を解決するものとして、例えば、特開平3-166269号公報には、有機顔料と組み合わせたカラー蓄光顔料及び夜光顔料が開示されている。ところが、このカラー蓄光顔料及び夜光顔料であっても、りん光輝度の向上を図るものではないことから発光輝度は低く、かつ着色できる色のバリエーションも限られていた。

ところが、商品、ニーズの多様化から、高い発光輝度を有し、かつ種々の着色が可能な残光性製品に対する要望は高い。

例えば、金色、銀色の金属色や黒色の残光性製品はこれまでに実用されていない。これは、金属色顔料や黒色顔料を蓄光顔料と共存させても、りん光が得られなかったからである。何故なら、金属色顔料や黒色顔料を含む層は透光性が極めて低く、蓄光顔料に光が蓄積しないためである。

ところで、従来の蓄光顔料に比べて高い発光輝度を有する蓄光性蛍光体が開発されている（特開平7-11250号）。ところが、この蓄光性蛍光体を用いても、上記のような問題を解決するには至っていない。有色顔料を混在させることで、りん光の低下は依然として大きく、かつ金色、銀色の金属色や黒色に着色することは実質的にできなかった。

本発明はこのような問題点にかんがみなされたもので、その目的とするところは、従来から彩色が可能であった赤や緑等の色彩では、同等の色調であってもより高いりん光輝度が得られる残光性複合体を提供し、さらに、上記残光性複合体を利用した物品を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、従来、事実上、彩色不可能であった、金色、銀色の金属色又は黒色の着色を有し、かつ十分なりん光輝度を有する、残光性複合体を提供すること、さらには、上記残光性複合体を利用した物品を提供することにある。

発明の開示

本発明は、少なくともりん光層と着色層とからなり、前記りん光層が蛍りん光体とバインダーとを含み、かつ前記着色層が着色剤と蛍りん光体とバインダーとを含むことを特徴とする残光性複合体に関する。

さらに本発明は、上記残光性複合体を表面の一部又は全部に有する残光性物品

に関する。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の有色残光性複合体の断面説明図である。

図 2 は、本発明の有色残光性複合体の断面説明図である。

本発明を実施するための最良の形態

本発明の残光性複合体の最大の特徴は、りん光層と着色層とを分けたことである。ここでりん光層とは蛍りん光体とバインダーとを含む層であり、着色層とは着色剤と蛍りん光体とバインダーとを含む層である。

従来に残光性を有する製品は、着色剤と蛍りん光体とを含む着色層のみからなるものであったが、本発明の残光性複合体は、上記のようなりん光層と着色層とを設けることで、色調は同じでも、高い発光輝度を有するか、または従来残光性を付与することができなかった色調についても残光性を付与することが可能になった。

りん光層は蛍りん光体とバインダーとを含む層である。

本発明において「蛍りん光体」とは、りん光を発生する物質であり、そのような性質を有する物質であれば、制限はなく使用できる。例えば、蓄光顔料や夜光顔料は「蛍りん光体」に含まれる。また、特開平 7-11250 号に開示されている蓄光性蛍光体も本発明における「蛍りん光体」に含まれる。

「蛍りん光体」としては、銅付活硫化亜鉛 ($ZnS:Cu$) が一般的であるが、他の無機蛍光顔料や有機蛍光顔料にて蓄光性を有するものであれば選択できる。例えば、珪酸亜鉛系、硫化亜鉛カドミウム系、硫化カルシウム系、硫化ストロンチウム系、タングステン酸カルシウム系などであり、特にストロンチウムアルミネートを母体結晶とし稀土類元素を付活剤とする蓄光顔料が発光輝度が高いという観点から好ましい。

他方、夜光顔料は、蓄光顔料に放射性物質を添加して自発光性を有したもので、例えば、銅付活硫化亜鉛にトリチウム、プロメチウム 147 などの放射性物質を添加したものである（「改訂新版 顔料便覧」、506 頁乃至 512 頁、発行日；1989 年 3 月 10 日、発行所；（株）誠文堂新光社、編者；日本顔料技術協会））。

本発明において「バインダー」とは、蛍りん光体ともに層を形成できるものであればよく、例えば、樹脂を主成分とするものであることができる。また、透明性が高いものであることが、高い発光輝度を得られるという観点からは好ましい。上記バインダーを構成する樹脂としては、例えば、アクリル系、アルキッド系、エポキシ系、ウレタン系、アクリルシリコン系、シリコン系、フッ素系、メラミン系などの樹脂を例示できる。但し、これらに限定される意図はない。

りん光層の蛍りん光体とバインダーとの比率や層の厚みは、目的物である残光性複合体に要求される発光輝度により適宜決定できる。一般的傾向として、りん光層の蛍りん光体含有量が増す程、またりん光層の厚みが増す程、発光輝度は高くなる。但し、蛍りん光体含有量が多くなり過ぎるとりん光層の形成が困難になったり、強度が低下することがある。このような観点から、りん光層の蛍りん光体含有量は、50重量%以上、好ましくは70～95重量%、より好ましくは80～90重量%の範囲である事が適当である。また、りん光層の厚みは、例えば、10～500 μ mの範囲であり、実用的には通常50～200 μ mの範囲である。尚、りん光層の厚みを増す目的で、2層以上のりん光層を積層することもできる。

一方、着色層は着色剤と蛍りん光体とバインダーとを含む層である。

ここで、「蛍りん光体」と「バインダー」とは、りん光層で説明したものと同様のものを使用できる。

着色剤は、通常のインクや塗料等に使用されるものをそのまま使用できる。例えば、有機又は無機の染料又は顔料であることができる。また色調には特に制限はない。

特に、本発明では、金属色や黒色の残光性複合体も提供できる。

金属色顔料としては、一般の金属粉やブロンズ粉を用いることもできるが、高い発光輝度を得るという観点から、粒子の形状が鱗片状である蒸着金属色顔料を用いることが好ましい。蒸着金属色顔料とは、プラスチック等の破片（ポリエチレンテレフタレート フィルム、アルミニウム等）に金属（金色；真ちゅう、銀色；アルミニウム）を蒸着し、粉碎した片状粉であり、蒸着ののち透明（黄色）樹脂層で保護したものである。市販品として、例えば、尾池工業（株）製、エル

ジー R Gold#325がある。

また、黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック等を使用できるが、高い発光輝度を得るという観点から、粒子の形状が鱗片状である蒸着黒色顔料が好ましい。蒸着黒色顔料は、金属の代わりに黒色材を用いて形成したものである。市販品として、例えば、尾池工業（株）製、エルジー Black #325 がある。

上記蒸着金属色顔料や蒸着黒色顔料は、片状粉であり、平均粒子径が通常の顔料に比べて大きい。そのため、蒸着金属色顔料や蒸着黒色顔料を用いることで、着色層内の光の伝達を良好に保つことが可能であり、好ましい。

着色層中の着色剤の濃度と着色層の厚みは、本発明の残光性複合体に必要とされる色彩を考慮して適宜決定される。但し、着色剤の濃度と着色層の厚みが増す程、残光性複合体の発光輝度は低下する傾向があることを考慮すべきである。

また、着色層に含まれる蛍りん光体は、りん光層の発光と相まって、残光性複合体の発光輝度に影響する。特に、高い発光輝度を得るという観点からは、着色層に含まれる蛍りん光体の粒子が、単独又は複数が連続して、前記着色層を厚み方向に貫通して存在することが好ましい。例えば、着色層中の蛍りん光体の粒子の少なくとも一部の粒子径を、着色層の厚みより大きくすることで、あるいは、着色層中の蛍りん光体の粒子の平均粒子径を着色層の厚みより大きくすることで、蛍りん光体の粒子が単独で着色層を厚み方向に貫通して存在することができる。また、蛍りん光体の粒子の複数が連続して着色層を厚み方向に貫通して存在するには、着色層中の蛍りん光体の濃度を一定以上にすることが必要である。例えば、着色層中の蛍りん光体の粒子の含有量を、70～95重量%、好ましくは80～95重量%の範囲とすることで、蛍りん光体の粒子の複数を連続して着色層を厚み方向に貫通して存在させることができる。

この状態を、図1及び2に示す例によりさらに説明する。

図1及び2は、いずれも、基板1の上にりん光層2と着色層3を順次設けた本発明の有色残光性複合体を示す。りん光層2は、バインダー4と蛍りん光体5とからなり、着色層3は、バインダー4と蛍りん光体5及び着色剤（蒸着金属色顔料）6とからなる。

図1は、蛍りん光体5の粒子の複数（2つ乃至3つ）が連続して着色層3を厚

み方向に貫通して存在する場合を示す。蛍りん光体5は相互に粒子同士が接触している。また、図2は、蛍りん光体5の粒子が単独で着色層3を厚み方向に貫通して存在する場合を示す。このような状態になると、着色層3側（図の上方）からの光は、着色層3内を透過してりん光層2に伝達され易くなり、りん光層2中の蛍りん光体5への光の蓄積を促進できる。また逆に、りん光層2から発生するりん光が着色層3内を透過して着色層3の表面に到達し易くなり、発光強度も高くなる。さらに、着色層3中の蛍りん光体5への光の蓄積及び放出も助長できる。

また、着色層3中に蛍りん光体5の粒子が存在することで、蒸着金属色顔料6は適当に間隔を置いて分散させることができ、りん光層2への光（励起光）の透過及びりん光層2からの光（りん光）の透過を妨げることがない。

本発明の残光性複合体の着色層は単一の色からなることもできるが、色が異なる2つ以上部分からなることもでき、模様や柄、文字、マーク等を入れることもできる。

また本発明の残光性複合体は、上記りん光層及び着色層の少なくともいずれか一方の表面の一部又は全部の上に、追加の層を有することもできる。追加の層は基板層であることができ、基板層は可視光に対して実質的に透明であるか、または可視光に対して不透明であるか、または白色であることができる。

さらに、この基板層は少なくともいずれか一方の面に印刷層を有することもできる。基板層が白色であるか、または白色の印刷層を有すると、発光輝度を向上させることができる。また、基板層は、例えば、紙、プラスチック、布、ガラス、金属、陶磁器及び皮革等のシート、フィルム又はカード等であることができる。

また、上記追加の層は保護層であることもできる。保護層が可視光に対して実質的に透明であることが適当である。

さらに本発明は、上記残光性複合体を表面の一部又は全部に有する残光性物品を包含する。

物品の種類には特に制限はない。例えば、スイッチ、携帯用電灯、暗室用品、手すり、壁面標示等の夜光標示、誘導標識、避難用具、その他の蓄光安全標識等

の蓄光標識、灰皿、イヤリング、テーブルクロス等の装飾品、印刷物、玩具、文房具など等を例示できる。

転写紙等のように、絵柄の表裏を逆に印刷するものでは、りん光層2と着色層3の位置関係は逆転する。、転写紙の被印刷物は、陶磁器、布、プラスチック、金属、ガラス、ほうろう、建材など様々な物品である。

以下、本発明の残光性複合体及び残光性物品の製造方法について説明する。

本発明の残光性複合体は、適当な基体の上に、りん光層と着色層とを、塗膜やコーティング膜等の形成に常用されている、印刷や塗装等の方法により逐次形成することにより形成できる。

例えば、りん光層は、蛍りん光体とバインダーを含むメジウムとを混合したインクを用いて形成できる。また、着色層は、着色剤と蛍りん光体とバインダーを含有するメジウムとを混合したインク、または、着色剤を含むインクと蛍りん光体とバインダーを含有するメジウムとを混合したインクを用いて形成することができる。インクの組成は、形成される各層の組成やインクの粘度等を考慮して適宜決定できる。尚、バインダーを含有するメジウムは、例えば、市販のもので、1液又は2液タイプで素材に対し密着及び耐候性の良好なものを使用することが適当である。なお、布地に対して最適のメジウムで透明性の特に優れた一例として、「松井色素ケミカル（株）製、商品名；KDBDL」がある。

りん光層形成用インクは、例えば、メジウム100重量部に対して蛍りん光体100～400重量部、好ましくは150～300重量部を混合して作ることができる。また、着色層形成用インクは、例えば、メジウム100重量部に対して蛍りん光体100～400重量部、好ましくは150～300重量部及び着色顔料を含むインクを1～15重量%の範囲で混合して作ることができる。

高い発光輝度を得るために比較的厚い層を形成するという観点からは、層の形成には、スクリーン印刷等を用いることが好ましい。また、印刷素材の形状から平面印刷、曲面印刷、巻取印刷が可能であり、さらには静電スクリーン印刷も利用できる（「基本印刷技術」、114頁乃至118頁、発行日；平成5年1月30日、発行所；産業図書（株）、編者；角田隆弘他2名）。

スクリーン印刷に用いるスクリーンのメッシュには特に制限はなく、インクに

含まれる蛍りん光体や着色顔料の粒子径やインクの粘度等を考慮して適宜決定出来る。例えば、80メッシュ～200メッシュのスクリーン紗を用いるスクリーン印刷によって、厚さ10 μ m～100 μ m程度の膜厚の層を形成することができる。

残光性複合体は、基板を有さない（りん光層と着色層のみからなる）場合には、適当な基体の上に、りん光層と着色層とを形成した後、形成した残光性複合体を基板から剥離することで得ることができる。また、残光性複合体が基板層とりん光層と着色層とからなる場合、上記基体として適当な基板を用い、その上にりん光層と着色層とを逐次形成することで、本発明の残光性複合体を得ることができる。

また、本発明の残光性複合体は保護層を有することもでき、保護層としては、例えば、UV硬化型の樹脂層を挙げることができる。但し、これに限定されるものではない。さらに本発明の残光性複合体は粘着層を有することもできる。

以下本発明を実施例によりさらに説明する。

実施例1

りん光層形成用インク（1）

蓄光顔料（根本特殊化学（株）製、N夜光（ストロンチウムアルミネートを母体結晶とし稀土類元素を付活剤とする蓄光顔料）、平均粒子径20 μ m）200gとメジウム（Vinyl Screen Printing INK ATC 780N セイコーアドバンス（株）製、固形分30重量%）100gとを十分に攪拌混合してりん光層形成用インク（1）を形成した。

着色層形成用インク（1）

蓄光顔料（根本特殊化学（株）製、N夜光（ストロンチウムアルミネートを母体結晶とし稀土類元素を付活剤とする蓄光顔料）、平均粒子径20 μ m）160gとメジウム（Vinyl Screen Printing INK ATC 780N セイコーアドバンス（株）製、固形分30重量%）80gと着色インク（Vinyl Screen Printing INK 赤:ATC耐候性538 プロセスレッド、セイコーアドバンス（株）製、固形分53.3重量%）4gとを十分に攪拌混合して着色層形成用インク（1）を形成した。

残光性複合体の形成

上記りん光層形成用インク（１）をユポ（王子油化（株）製合成紙FPG、厚み $247\mu\text{m}$ ）にT100メッシュの印刷紗を用いてスクリーン印刷し、 $92\times 56\text{mm}$ で厚さ $90\mu\text{m}$ のりん光層を形成した。

次いで上記りん光層の上に、上記と同様のT100メッシュの印刷紗を用いて上記着色層形成用インク（１）スクリーン印刷し、厚さ $82\mu\text{m}$ の着色層を形成した。

得られた本発明の残光性複合体の消光１分後の輝度と色調を測定した。

輝度測定法

暗所で十分に放光させたサンプルに27wの蛍光灯で約5400lxの明るさに相当する光を10分間照射することにより蓄光を行った。蓄光のための光照射終了1分後にサンプルのりん光（残光）の強度を輝度計（ミノルタカメラ（株）製LS-100）を用いて測定した。さらに、残光性複合体に含まれる単位蓄光顔料量（1g）当たりのりん光の強度（mcd）を発光効率として求めた。

色調測定法

色相を肉眼により観察し、かつDIC色見本との対比により、近似するDIC色見本の番号を選択した。結果を表1に示す。

比較例1

実施例1で作製した着色層形成用インク（１）を実施例1と同様のユポにT100メッシュの印刷紗を用いてスクリーン印刷（2回塗り）し、厚さ $157\mu\text{m}$ の着色層を形成した。

得られた印刷物の消光１分後の輝度と色調とを実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1
りん光層	蓄光顔料 86重量% バインダー 14重量% 厚み 90 μm	
着色層	蓄光顔料 86.07重量% バインダー 13.59重量% 着色顔料 0.34重量% 厚み 82 μm	蓄光顔料 86.07重量% バインダー 13.59重量% 着色顔料 0.34重量% 厚み 157 μm
残光輝度(mcd/m^2)	349	243
発光効率(mcd/g)	1.52	1.25
色調 色相 DIC	赤 #274	赤 #274

表 1 に示す結果から、本発明の残光性複合体は、着色層のみからなるサンプルと比較して、同一の色調でありながら、高い残光輝度を示すことが分かる。さらに、発光効率も高く、発光に対して蛍りん光体が有効に働いていることも分かる。

実施例 2～6

厚さ 90 μm のりん光層を実施例 1 と同様に形成した。次いで前記りん光層の上に、蓄光顔料とメジウムの量比または着色インクとメジウムの量比を変化させた種々の着色層形成用インクを形成し、このインクを実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷して着色層（赤）を形成した。

得られた本発明の残光性複合体の消光 1 分後の輝度と色調を実施例 1 と同様に測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	着 色 層				残光輝度 (mcd/m ²)	色調	
	蓄光顔料 (重量%)	バインダー (重量%)	着色顔料 (重量%)	厚み μm		色 相	D I C
2	88.5	11.23	0.28	81	3 9 0	赤	# 2 7 5
3	90.20	9.56	0.24	109	3 9 4	赤	# 2 6 1
4	86.36	13.43	0.21	84	4 9 7	赤	# 2 6 1
5	86.39	13.41	0.21	57	5 3 3	赤	# 2 6 1
6	86.19	13.53	0.28	53	4 3 8	赤	# 2 7 5

実施例 8

りん光層を実施例 1 と同様に、2 回塗りして厚さ 1 7 9 μm とした後、実施例 1 と同様に着色層を形成した。

得られた本発明の残光性複合体の消光 1 分後の輝度は 5 9 6 mcd/m² であり、発光効率 は 2. 2 6 mcd/g であり、色調は、色相が赤、D I C は # 2 7 5 であった。

比較例 2 及び 3

比較例 1 と同様に、但し、着色層形成用インク (1) を 1 回又は 3 回塗りして、厚さ 9 0 μm 又は 2 2 0 μm の着色層を形成した。

得られた本発明の残光性複合体の消光 1 分後の輝度、発光効率及び色調を表 3 に示す。

表 3

	比較例 2	比較例 3
残光輝度(mcd/m ²)	2 0 8	2 3 5
発光効率(mcd/g)	2. 4 9	0. 7 9
色調 色相 DIC	赤 # 2 6 1	赤 # 2 9 5

実施例 9 ～ 1 1

厚さ 90 μ m のりん光層を実施例 1 と同様に形成した。次いで前記りん光層の上に、着色インクとして以下のインクを用いて形成した着色層形成用インクを実施例 1 と同様にして（但し、着色インクの添加量は、実施例 9 及び 10 では 3 % とし、実施例 11 では 10 % とした）スクリーン印刷して着色層を形成した。

得られた本発明の残光性複合体の消光 1 分後の輝度、発光効率と色調を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 4 に示す。

実施例 9（青）：着色インク（Vinyl Screen Printing INK 青:ATC耐候性546 プロセスブルー、セイコーアドバンス（株）製、固形分47.7重量%）

実施例 10（緑）：着色インク（Vinyl Screen Printing INK 緑:ATC 304プロセスグリーン、セイコーアドバンス（株）製、固形分53.4重量%）

実施例 11（金）：尾池工業（株）製、エルジー R Gold#325

表 4

	実施例 9	実施例 10	実施例 11
残光輝度(mcd/m ²)	9 4 1	1 3 0 5	4 0 5
発光効率(mcd/g)	4. 5 4	6. 1 3	2. 0 1
色調 色相 DIC	青 # 9 9	緑 # 6 4	金 # 6 2 0

実施例 1 2

実施例 1 で得た本発明の残光性複合体の着色層の上に、UV 硬化保護層形成インク (Vinyl Screen Printing INK UV8414 クリアー (セイコーアドバンス (株) 製) を用いて、厚さ $65\text{ }\mu\text{m}$ の保護層を形成した。

得られた本発明の残光性複合体の消光 1 分後の輝度は 356 mcd/m^2 であり、色調は、色相が赤、DIC は # 274 であった。

実施例 1 3

りん光層形成用インク (2)

蓄光顔料 (根本特殊化学 (株) 製、GSS (平均粒子径 $21\text{ }\mu\text{m}$)) 230 g とメジウム (Vinyl Screen Printing INK VIC 800 セイコーアドバンス (株) 製) 100 g とセロソルブアセテート 20 g を十分に攪拌混合してりん光層形成用インク (2) を形成した。

着色層形成用インク (2)

蓄光顔料 (根本特殊化学 (株) 製、GSS (平均粒子径 $21\text{ }\mu\text{m}$)) 230 g とメジウム (Vinyl Screen Printing INK VIC 800 セイコーアドバンス (株) 製) 100 g と着色インク (Vinyl Screen Printing INK 緑:ATC 304 プロセグリー、セイコーアドバンス (株) 製、固形分 53.4 重量%) 3 g を十分に攪拌混合して着色層形成用インク (2) を形成した。

残光性複合体の形成

上記りん光層形成用インク (2) をユボ (王子油化 (株) 製合成紙 FPG、厚み $247\text{ }\mu\text{m}$) に T100 メッシュの印刷紗を用いてスクリーン印刷し、 $92 \times 56\text{ mm}$ のりん光層を形成した。次いで上記りん光層の上に、上記と同様の T100 メッシュの印刷紗を用いて上記着色層形成用インク (2) スクリーン印刷して着色層を形成した。りん光層と着色層の合計の厚みは $101\text{ }\mu\text{m}$ であった。

得られた本発明の残光性複合体の消光 1 分後の輝度は 129 mcd/m^2 であった。

比較例 4 ~ 6

市販の蛍光顔料又は蛍光インクを用いて、コーター印刷により蛍光印刷層を形成し、消光 1 分後の輝度 (mcd/m^2) を求めた。結果を表 5 に示す。

尚、用いたインクは以下のとおりである。

比較例4：(株)クラチ製夜光顔料10gとメジウム(Vinyl Screen Printing INK ATC 780N セイコーアドバンス(株)製、固形分30重量%)10gとを混合して作成したインク

比較例5：シンロイヒ(株)製カラー夜光ペイント ピンク

比較例6：シンロイヒ(株)製カラー夜光ペイント グリーン

表5

	実施例13	比較例4	比較例5	比較例6
残光輝度(mcd/m ²)	129	32	47	60
色調	緑	淡橙	蛍赤	蛍緑

表5に示す結果から、従来型の蛍りん光体であるGSSを用いた場合でも、本発明の残光性複合体は、市販の蛍光ペイントよりも高い残光輝度を示すことが分かる。

請求の範囲

- (1) 少なくともりん光層と着色層とからなり、
前記りん光層が蛍りん光体とバインダーとを含み、かつ
前記着色層が着色剤と蛍りん光体とバインダーとを含む
ことを特徴とする残光性複合体。
- (2) 着色層に含まれる前記蛍りん光体の粒子が、単独で又は複数が連続して、前記着色層を厚み方向に貫通して存在する請求項1記載の残光性複合体。
- (3) 着色層中の蛍りん光体の少なくとも一部の粒子径が、前記着色層の厚みより大きい請求項2記載の残光性複合体。
- (4) 着色層中の蛍りん光体の平均粒子径が、前記着色層の厚みより大きい請求項2記載の残光性複合体。
- (5) 着色層中の蛍りん光体の含有量が、55～95重量%の範囲にある請求項1記載の残光性複合体。
- (6) 着色層中の着色剤が有色顔料である請求項1～5のいずれか1項に記載の残光性複合体。
- (7) 有色顔料が金属色顔料又は黒色顔料である請求項6記載の残光性複合体。
- (8) 金属色顔料及び黒色顔料の粒子が鱗片状である請求項7記載の残光性複合体。
- (9) りん光層に含まれる蛍りん光体が蓄光顔料及び／又は夜光顔料である請求項1～8のいずれか1項に記載の残光性複合体。
- (10) 着色層に含まれる蛍りん光体が蓄光顔料及び／又は夜光顔料である請求項1～8のいずれか1項に記載の残光性複合体。
- (11) りん光層及び着色層に含まれるバインダーが可視光に対して実質的に透明である請求項1～10のいずれか1項に記載の残光性複合体。
- (12) 着色層が、色が異なる2つ以上部分からなる請求項1～11のいずれか1項に記載の残光性複合体。
- (13) りん光層及び着色層の少なくともいずれか一方の表面の一部又は全部の上に、追加の層を有する請求項1～12のいずれか1項に記載の残光性複合体。

- (14) 追加の層が基板層である請求項 1 3 記載の残光性複合体。
- (15) 基板層が可視光に対して実質的に透明であるか、または可視光に対して不透明であるか、または白色である請求項 1 4 記載の残光性複合体。
- (16) 基板層が少なくともいずれか一方の面に印刷層を有する請求項 1 4 記載の残光性複合体。
- (17) 追加の層が保護層である請求項 1 3 記載の残光性複合体。
- (18) 保護層が可視光に対して実質的に透明である請求項 1 7 記載の残光性複合体。
- (19) 追加の層が粘着層である請求項 1 3 記載の残光性複合体。
- (20) 請求項 1 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載の残光性複合体を表面の一部又は全部に有する残光性物品。
- (21) 物品が夜光標示、誘導標識、避難用具、蓄光標識、装飾品、印刷物、玩具又は文房具である請求項 2 0 記載の残光性物品。

図 1

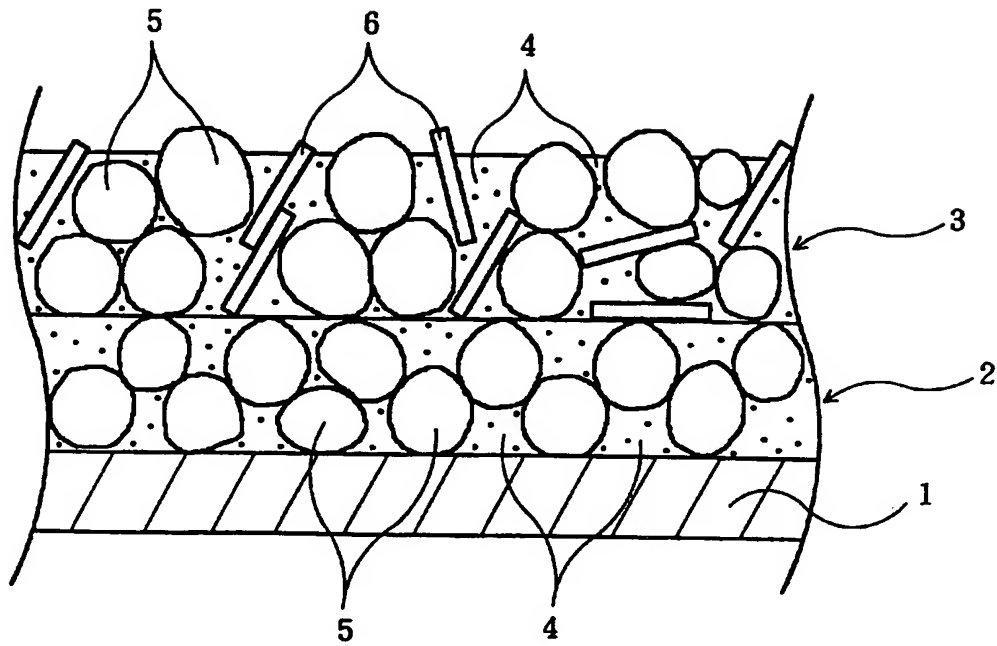
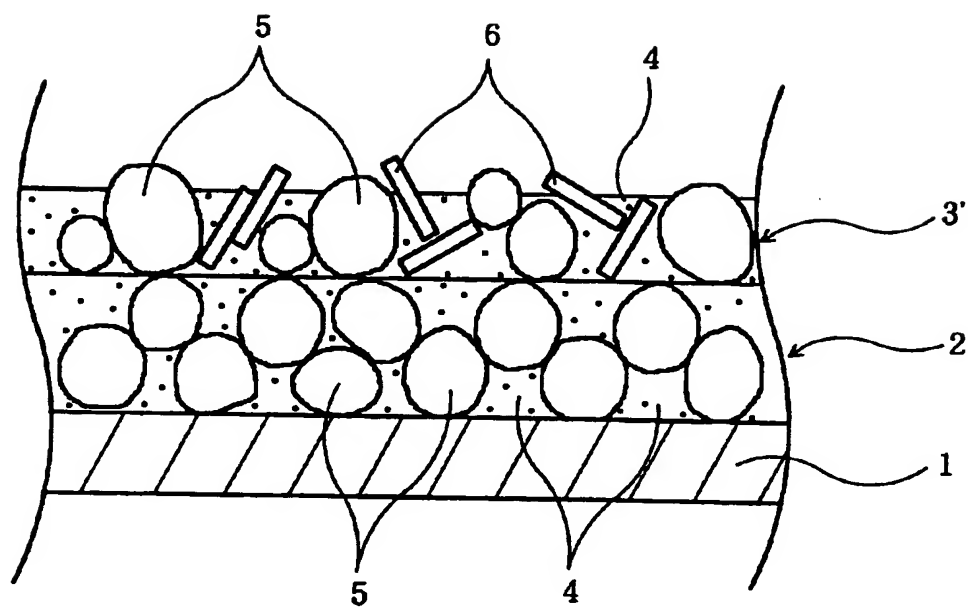


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09K11/00, C09K11/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09K11/00, C09K11/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-166269, A (Seiko Epson Corp.), July 18, 1991 (18. 07. 91) (Family: none)	1 - 21
P	JP, 7-199827, A (Rhythm Watch Co., Ltd.), August 4, 1995 (04. 08. 95) (Family: none)	1 - 21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
May 16, 1996 (16. 05. 96)

Date of mailing of the international search report
May 28, 1996 (28. 05. 96)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁸ C 09 K 11/00、C 09 K 11/64		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁸ C 09 K 11/00、C 09 K 11/64		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P、3-166269、A (セイコーエプソン株式会社)、18.7月.1991 (18.07.91) (ファミリーなし)	1-21
P	J P、7-199827、A (リズム時計工業株式会社)、4.8月.1995 (04.08.95) (ファミリーなし)	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
16.05.96	28.05.96	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 H 8 8 2 9
日本国特許庁 (ISA/J P)	大宅 郁治	
郵便番号100		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3445